

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-022369

(43)Date of publication of application : 30.01.1991

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 01-157810

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 20.06.1989

(72)Inventor : OZAKI YOSHIYUKI

EDA NOBUO

YAMAURA JUNICHI

KOSHINA HIDE

NISHIKAWA YUKIO

OKUNO HIROMI

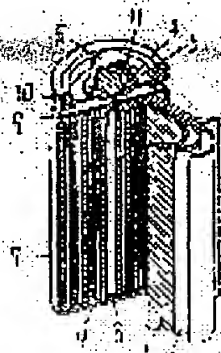
MORITA TERUYOSHI

## (54) MANUFACTURE OF LITHIUM SECONDARY BATTERY

## (57)Abstract:

PURPOSE: To improve the charging/discharging cycle characteristic by performing a series of processes for battery production in the nitrogen gas or inert gas atmosphere.

CONSTITUTION: A series of processes such as constituting and assembling a battery, i.e., a series of processes to constitute an electrode plate group with a positive electrode plate 1, a negative electrode plate 3 made of lithium or lithium alloy and a separator 2, insert it into a battery case 7, fill an organic electrolyte, then seal the battery, are performed in the nitrogen gas or inert gas atmosphere. The oxygen adsorbed by a positive electrode active material and carbon or a separator 2 which is a conducting material is completely removed. The battery with no capacity reduction during the charging/discharging cycle can be manufactured.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's  
decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-22369

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)1月30日

H 01 M 10/40

Z

8222-5H

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全4頁)

⑭ 発明の名称 リチウム二次電池の製造方法

⑰ 特 願 平1-157810

⑱ 出 願 平1(1989)6月20日

⑲ 発 明 者	尾 崎	義 幸	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 発 明 者	江 田	信 夫	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 発 明 者	山 浦	純 一	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 発 明 者	越 名	秀	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 発 明 者	西 川	幸 雄	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 発 明 者	奥 野	博 美	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 発 明 者	守 田	彰 克	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑳ 出 願 人	松下電器産業株式会社			大阪府門真市大字門真1006番地
㉑ 代 理 人	弁理士 栗野 重孝			外1名

## 明 細 書

## 1、発明の名称

リチウム二次電池の製造方法

## 2、特許請求の範囲

- (1) 正極板とリチウムもしくはリチウム合金からなる負極板とセパレータとで極板群を構成し、これを電池ケースに挿入し、次いで有機電解液を注入した後電池を封口する一連の工程を、チッ素ガスもしくは不活性ガス雰囲気下で行うことを特徴とするリチウム二次電池の製造方法。
- (2) 正極がチッ素ガスもしくは不活性ガス雰囲気下で熱処理した二酸化マンガンまたは酸化バナジウムである特許請求の範囲第1項記載のリチウム二次電池の製造方法。
- (3) 不活性ガスがアルゴンもしくはヘリウムガスである特許請求の範囲第1項または第2項記載のリチウム二次電池の製造方法。

## 3、発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明はポータブル電子機器の駆動用電源としての有機電解液を用いたリチウム二次電池の製造方法に関するものである。

## 従来の技術

エネルギー密度が大きく、保存性、自己放電特性、耐漏液性にすぐれるなどの特長を持つリチウム一次電池はすでに、フッ化黒鉛／リチウム電池、二酸化マンガン／リチウム電池、塩化チオニル／リチウム電池などが実用化されている。

一方、最近の電子機器の小形化、ポータブル化に伴い、それに使用する電源としての電池にも小形化、軽量化が要求され、そのため従来の二次電池では電気容量が十分に確保されないということから、上記のリチウム電池の特長を生かし、かつ充電しさえすれば、何回でもくり返し使用できるというリチウム二次電池への期待が大きい。

リチウム二次電池としては、すでに正極活物質に二硫化モリブデンを用いた電池が実用化されているが、更に高エネルギー密度を目指し、盛んに研究が進められている。

リチウム二次電池の正極活物質としては、上記の二硫化モリブデンを始めとして、二硫化チタン、二酸化マンガン、酸化バナジウム、酸化クロム、酸化モリブデンなどの無機化合物、ポリアニリン、ポリアセチレン、ポリピロールなどの有機ポリマーがすぐれた特性を有するものと知られている。中でも二酸化マンガン、酸化バナジウムなどは、その理論エネルギー密度の大きさから最も期待されている活物質である。また、二次電池にとって重要なサイクル寿命も最近では負極リチウム、電解液、セパレータの改良により200~300サイクル程度は確保されている。

発明が解決しようとする課題

上記したように二酸化マンガンあるいは酸化バナジウムを正極活物質とした電池は、高エネルギー密度が期待できるリチウム二次電池であると言えるが、ここに一つの課題が発生する。リチウム電池は負極として用いるリチウムが水と急激な反応を、あるいは微量水分下で酸素と徐々に反応を行うため、電池の製造に当たっては十分な乾燥雰

囲気が必要され、通常は乾燥空気雰囲気下で製造されている。リチウム一次電池の場合はこれで全く問題はないが、二次電池の場合は少し様相が異なってくる。即ち負極のリチウムに対する影響は一次電池の場合と同様問題はないが、例えば正極に二酸化マンガンを用いた場合、電池の充電時に二酸化マンガンは電気化学的に酸化方向に電位がシフトし、更にその際空気中の酸素の存在により、二酸化マンガンがみかけ状より高次に酸化され、そのことが二酸化マンガんに悪影響を与え、電池の充放電サイクルに伴う電池の容量低下を引き起こす結果となる。この現象は正極に五酸化バナジウムを用いた場合も同様であり、一般に正極に無機酸化物を用いた場合共通のものである。

課題を解決するための手段

本発明はこのような課題を解決するためのもので、正極板とリチウムもしくはリチウム合金からなる負極板とセパレータとで極板群を構成し、これを電池ケースに挿入し、次いで有機電解液を注入した後電池を封口する一連の工程を、チッ素ガ

スもしくは不活性ガス雰囲気下で行うことにより、充放電サイクルに伴う容量低下のない電池の製造方法を提案するものである。

作用

上記したように、電池内部に空気、即ち酸素が存在することによって電池の充放電をくり返すうちに、徐々に電池の容量が低下してくる訳であるから、基本的には電池の内部から空気を除いて、チッ素ガスあるいはアルゴン、ヘリウムなどの不活性ガスと置換してやればよい。

しかし電池を構成した後で電池内部の空気をチッ素ガスもしくは不活性ガスで置換する方法ではあらかじめ正極活物質もしくは導電材であるカーボンあるいはセパレータなどに吸着された酸素を完全に除くことはできず、たとえわずかな量であったとしても電池を充放電するうちに、徐々に正極活物質に悪影響を与え、電池の容量低下を引き起こす結果となる。従ってこれらの現象を防止するには、電池の極板群の構成、巻回、および電池への極板群の挿入さらに電池への注液、封口な

ど一連の工程を全てチッ素ガスもしくは不活性ガス雰囲気下でおこなってやればよい。また正極に使用する導電材であるカーボンあるいはセパレータなどに吸着されている酸素は、電池を構成する際比較的取り除きやすいが、活物質である二酸化マンガンあるいは酸化バナジウムなどの無機化合物に吸着されている酸素は取り除きにくく、電池の特性に悪影響を与える可能性があるが、一般にリチウム電池に用いる活物質はその中に含まれている水分を取除くため熱処理を行うので、その際チッ素ガスもしくは不活性ガス雰囲気下で行ってやれば、ほぼ完全に吸着酸素を取除くことができる。

以上述べたごとく、電池の構成、組立てなどの一連の工程を、チッ素ガスもしくは不活性ガス雰囲気下で行うことにより、充放電サイクル特性のすぐれたリチウム二次電池を提供することができるものである。

実施例

第1図は本発明の実施例における電池の断面図

である。第1図において1は正極板で、チッ素ガス雰囲気下で400℃で4時間熱処理した二酸化マンガランからなる活物質と、導電材のカーボンブラックと、結着剤のポリ4フッ化エチレンのディスパージョンを重量比で100:5:7の割合で混練したものを、厚み30 $\mu$ mのアルミニウム箔の両面に塗着した後乾燥、圧延して所定の大きさに切断してある。圧延後の正極板の厚みは0.2mmである。なお結着剤の混合割合は、ディスパージョン中の固形分の割合である。正極活物質である二酸化マンガランの理論充填電気量は1電子数反応するとして1400mAhである。2はセパレータでポリプロピレン製の多孔性フィルムを用いている。3はリチウム負極で理論充填電気量は2800mAhである。これら正極と負極をセパレータを介して重ね合せ、渦巻き状に巻回して極板群とし、これをケース7に挿入する。挿入後チタン製の正極リード4をステンレススチール製の封口板5にスポット溶接する。6は鉄にニッケルメッキした正極キャップ兼端子であらかじめ封口

板5でスポット溶接してある。8はニッケル製の負極リードで、負極板3の端部に圧着してあり、極板群をケース7に挿入後ケースの底にスポット溶接してある。9はポリプロピレン製の絶縁板であり、10は同じくポリプロピレン製のガasketである。11は電池に異常がおきて電池の内圧が上昇した場合に、内部のガスが外部へ放出されるように取付けてある安全弁である。

以上の操作の後、6フッ化リン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)をプロピレンカーボネートと2メチル・テトラヒドロフランとを体積比で1:1に混合したものに、1モル/lの割合で溶かした電解液を注入して電池を封口する。完成電池の寸法は単3形(直径14.5mm、高さ50mm)である。この電池を電池Aとする。次に正極活物質である二酸化マンガランを空気中で400℃、4時間熱処理したものを用いる他は電池Aと全く同じ操作で組立てた電池を電池Bとする。更に正極活物質である二酸化マンガランとして、空気中で4時間熱処理したものを用い、その後の組立て操作を乾燥空

気雰囲気下で行った電池を電池C、また電池Cと全く同じ正極活物質、同じ乾燥空気雰囲気下で電池を組立てるが、極板群を電池に挿入後、電解液を注液する以前に電池内の乾燥空気をチッ素ガスで置換した後封口した電池を電池Dとする。これら電池A~Dを20℃で70mAの定電流で3.8Vと2.0Vの電圧範囲で充電、放電をくり返した時のサイクル数とそれぞれのサイクルでの放電容量をプロットしたものを第2図に示す。

図から明らかなように、極板群構成、組立て、注液、封口などの電池製造の一連の工程をチッ素ガス雰囲気下で行った本発明電池A、Bは充放電サイクルをくり返しても、放電容量の低下は少ない。特に正極活物質である二酸化マンガランをチッ素ガス雰囲気下で熱処理した電池Aは放電容量の低下は少ない。一方、これら電池製造の一連の工程を乾燥空気雰囲気下で行った電池Cは充放電サイクルに伴う放電容量の低下は大きい。また、これら一連の工程は乾燥空気雰囲気下で行うものの、電解液の注入の前に電池内の乾燥空気をチッ

素ガスで置換えた電池Dは電池内に乾燥空気が存在している電池Cと比べて容量低下はわずかに少ないものの、大きな効果は認められない。即ち、電池内の乾燥空気はこの操作では完全にチッ素ガスには置換えられないと言える。

即ち、上述した如く、充放電サイクルに伴う電池の容量低下は、電池内部に存在する酸素によって正極活物質、この場合は二酸化マンガランがより高次に酸化されるためであることが判る。

#### 発明の効果

以上のことにより明らかな如く、本発明により電池製造の一連の工程をチッ素ガス雰囲気下で行う製造方法を用いることにより、電池内部および電池の構成要素から酸素を取除いて、充放電サイクル特性にすぐれたリチウム二次電池を提供できるという効果が得られるものである。

また実施例では電池の製造工程のガス雰囲気としてチッ素ガスのみを示したが、酸素を含まず正極、負極その他の電池構成要素と反応しないガス雰囲気であれば全く同じ効果が得られるものであ

ることは言うまでもない。その意味からも、アルゴンガス、ヘリウムガスなどの不活性ガスは特に有効である。また実施例では正極活物質として二酸化マンガンのみを示したが、他の無機活物質でもその効果は同じであり、更にはより酸素の影響を受け易い、有機ポリマーなどにもその効果は大きい。

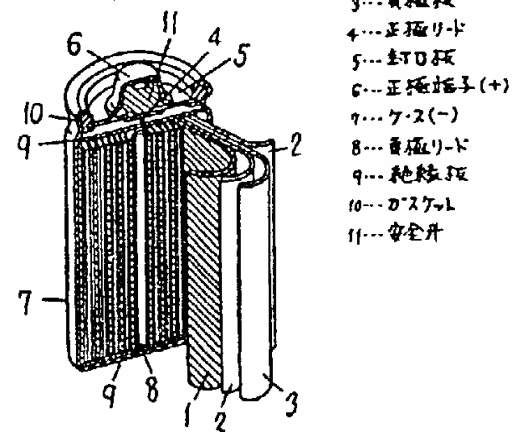
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例で用いた電池の断面図、第2図は本発明電池と比較電池との充放電サイクル特性図である。

1……正極板、2……セパレータ、3……負極板、4……正極リード、5……封口板、6……正極端子(+)、7……ケース(-)、8……負極リード、9……絶縁板、10……絶縁ガスケット、11……安全弁。

代理人の氏名 井理士 栗野重孝 ほか1名

第1図



第2図

